ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

ANTHRACEN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

GEORG SCHUELER

AUS FRANKFURT A. D. O.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seinen theuern Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Seit geraumer Zeit ist unsere Kenntniss der Derivate des Anthrachinons eine sehr beträchtliche. Seine Halogen-, Nitro-, Amido-Derivate, seine Sulfosäuren und besonders seine Oxyverbindungen sind häufig der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, so dass man dieses Gebiet den bestgekannten der organischen Chemie zuzählen darf.

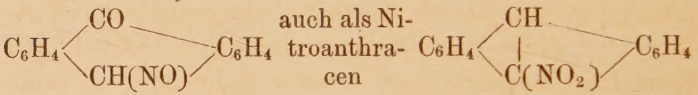
Bei Weitem weniger erforscht waren bis vor Kurzem die entsprechenden Abkömmlinge des Anthracens selbst. Zwar kannte man die Halogenderivate desselben, aber gerade die wichtigsten, weil einfachsten Derivate, wie das Nitro-, das Amidoanthracen und die Phenole waren noch nicht erhalten, oder wie die Anthrole[1]) Linke's so mangelhaft charakterisirt, dass ihre Existenz durchaus nicht unzweifelhaft war.

Dieses Dunkel ist in neuerer Zeit in überraschendster Weise gelichtet worden, besonders durch Arbeiten von Liebermann und seinen Schülern, deren Ergebnisse theilweise durch Untersuchungen von Baeyer[2]) unterstützt wurden, Untersuchungen, die, weil auf ganz anderem Wege, mit den Phtaleïnen angestellt, einen um so werthvolleren Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Theorien darboten.

---

[1]) Linke. Journ. f. prakt. Chem. 11, p. 222.
[2]) Baeyer. Liebig's Ann. 202, p. 38.

Wir kennen also jetzt das Amidoderivat des Anthracens, das Anthramin,[1]) das gleichzeitig und unabhängig von einander von Liebermann und Römer entdeckt wurde. Vielleicht kennen wir auch ein Nitroderivat des Anthracens, wenigstens kann das von Liebermann und Lindemann[2]) erhaltene Nitrosoanthron



aufgefasst werden, wenn auch Liebermann aus andern Gründen die Anthronformel vorzieht.

Ein besonderes Interesse nehmen die Hydroxylderivate des Anthracens in Anspruch. Die durch die Anthracenformel bedingten Isomeren, die zum Theil kein Analogon in der Anthrachinonreihe besitzen — da Oxyanthrachinone, mit Hydroxylen in der Mittelkohlenstoffgruppe nicht möglich sind — können nämlich mit den so vorzüglich studirten Hydroxylderivaten des Anthrachinon's verglichen werden. Kennen wir doch die beiden theoretisch möglichen Monoxyanthrachinone, neun von den zehn möglichen Dioxyanthrachinonen, vier Trioxyanthrachinone, drei Tetraoxyanthrachinone und ein Hexaoxyanthrachinon.

Die hydroxylirten Anthracene.

Linke war der erste, der im Jahre 1875[3]) zwei isomere Monoxyanthracene, Anthrole, wie er sie nannte, erhalten haben wollte. Er digerirte Anthracen mit Schwefelsäure und erhielt so zwei isomere Anthracenmonosulfo-

---

[1]) Römer. Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 223. — Liebermann. ibid. XV, p. 226.

[2]) Liebermann und Lindemann Ber. d. d. chem. Ges. XIII, p. 1585. — Lindemann, Dissertation Freiburg 1880.

[3]) Linke. Journ. f. pr. Chem. n. Folge. 11, p. 22.

säuren, aus denen beim Verschmelzen mit Kali die beiden Anthrole entstanden. Seine Versuche sind jedoch im höchsten Grade zweifelhaft geworden, seitdem Liebermann und Boek[1]) gezeigt haben, dass beim genauen Arbeiten nach Linke's Vorschrift, vorausgesetzt dass man von reinem Anthracen ausgeht, keine Monosulfosäure erhalten werden konnte, besonders aber seitdem Liebermann[2]) die aus der Anthrachinonmonosulfosäure durch Reduktion erhaltene Anthracenmonosulfosäure, an deren Reinheit und Constitution nicht gezweifelt werden kann, mit den Linke'schen Sulfosäuren verglichen und bestimmt verschieden von denselben gefunden hat; eine Thatsache, die, da nach der Theorie nur zwei isomere Anthracenmonosulfosäuren wahrscheinlich sind, kaum anders als durch die Annahme erklärt werden kann, dass Linke mit sehr unreinem Anthracen gearbeitet und vielleicht Derivate des Phenanthrens für solche des Anthracens angesehen hat.

Ein Jahr später, also 1876 fanden Liebermann und Topf[3]) das von der Theorie vorhergesagte in der Mittelkohlenstoffgruppe hydroxylirte Derivat des Anthracens, das Anthranol auf. Sie erhielten dasselbe durch Reduktion von Anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und konnten es also seiner Zusammensetzung und Entstehung nach nur entweder als

I. $C_6H_4\begin{cases}CO\\CH_2\end{cases}C_6H_4$ oder als II. $C_6H_4\begin{cases}C(OH)\\\|\\CH\end{cases}C_6H_4$

ansprechen, von denen die Formel II. durch die Existenz

---

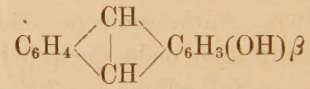
[1]) Liebermann und Boek. Ber. d. d. chem. Ges. XI, p. 1610 1613; XII, p. 182. — Boek, Dissertation. Göttingen 1879.

[2]) Liebermann. Liebig's Annal. 212, p. 54.

[3]) Liebermann u. Topf. Ber. d. d. chem. Ges. IX, p. 1201.

des Acetylanthranols, das leicht daraus erhalten werden kann, bewiesen wird.

Bald darauf gelang es Liebermann und Hörmann[1]) durch Reduktion von Anthrachinonmonosulfosäure mit Jodwasserstoffsäure, oder besser mit Zinkstaub und Ammoniak[2]) eine Anthracenmonosulfosäure darzustellen, die mit Kali verschmolzen zu einem Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ führt, dessen Constitution als



dadurch bewiesen wurde, dass seine Acetylverbindung bei der Oxydation mit Chromsäure in Acetylmonoxyanthrachinon übergeht, für das die Metastellung der substituirenden Gruppe in Bezug auf ein Kohlenstoffatom der Mittelgruppe bewiesen ist. Später wurde dasselbe Anthrol noch direkt durch Reduktion von Monoxyanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure erhalten.[3])

Zwei von den drei möglichen Monoxyverbindungen des Anthracens sind also mit Sicherheit bekannt, und zwar zwei Körper, deren Isomerie kein Analogon in der Reihe der Anthrachinonderivate besitzt, da ja unter letzteren naturgemäss Körper von einer dem Anthranol entsprechenden Structur nicht möglich sind. Diese Isomerie findet ihren Ausdruck darin, dass das in der Mittelkohlenstoffgruppe substituirte Acetylanthranol bei der Oxydation Anthrachinon liefert, während das in einem Benzolkerne substituirte Acetylanthrol bei der gleichen Reaktion Acetylmonoxyanthrachinon bildet, wie schon oben erwähnt wurde. Das dritte Isomere, das also dem Exythrooxyanthrachinon

---

[1]) Liebermann und Hörmann, Ber. d. d. chem. Ges. XII, p. 189, 589.

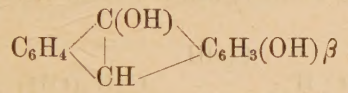
[2]) Liebermann und Bollert. ibid. XV, p. 226. Auch Natriumamalgam kann zur Reduktion dienen.

[3]) Liebermann und Simon. Liebig's Ann. 212, p. 26.

entsprechen würde ist leider, wenn man von den Angaben Linke's absehen will, noch nicht dargestellt worden.

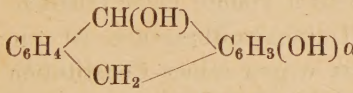
Auch einige Bioxyanthracene sind in der Neuzeit bekannt geworden. So erhielten Liebermann und Boek[1]) bei Wiederholung der Linke'schen Versuche zwei isomere Bioxyanthracene, Chrysazol und Rufol, die dem Chrysazin und Anthrarufin entsprechen, da ihre Acetylverbindungen bei der Oxydation Acetylchrysazin respective Acetylanthrarufin liefern.

So entsteht bei der Reduktion von Oxyanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak ein Oxyanthranol,[2]) dessen Constitution als



durch seine Entstehung und durch die Aufnahmefähigkeit von zwei Acetylgruppen genügend gestützt ist, und dessen Eigenschaften mit dieser Constitution vollkommen in Einklang stehen.

Endlich ist hier noch ein Oxyhydroanthranol[3]) zu erwähnen, das bei der Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure entsteht, und dem wegen seines Verhaltens oxydirenden Agentien gegenüber die Constitution



zugeschrieben wird. Wahrscheinlich gehört auch das durch Reduktion von Anthrachinon durch Zinkstaub und Alkali entstehende Oxanthranol oder Anthrahydrochinon hierher,[4]) das als der Formel:

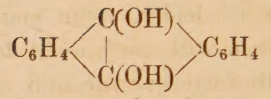
---

[1]) Liebermann und Boek l. c.

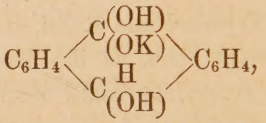
[2]) Liebermann und Simon. Ber. d. d. chem. Ges. XIV, p. 1264.

[3]) Liebermann und Giesel. Ber. d. d. chem. Ges. X, p. 606

[4]) Liebermann. Liebig's Ann. 212, p. 119.

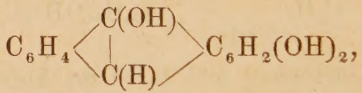


entsprechend aufgefasst werden kann, während seine so charakteristische Alkaliverbindung als

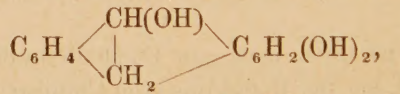


als ein Derivat eines Trioxyderivats betrachtet werden kann.

Von den Trioxyanthracenen kennen wir mit Sicherheit zwei: Das Desoxyalizarin[1]) von Römer, mit der Structur

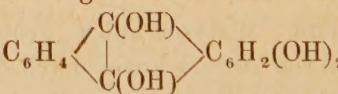


das, wie schon der Name sagt, bei der Reduktion des Alizarins erhalten wurde, und das Hydrochinizarol[2])



welches durch energische Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht. Das um zwei H ärmere Chinizarol konnte nicht erhalten werden.

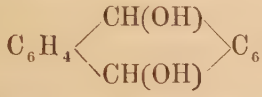
Von den Tetraoxyanthracenen ist nur ein einziges gut bekannt, das wegen seiner Constitution



interessante Chinizarinhydrür,[2]) das ebenfalls bei der Reduktion von Chinizarin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor gebildet wird. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass Römer[3]) dem bei der Reduktion von Ali-

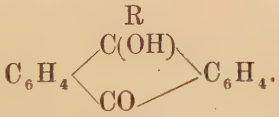
[1]) Römer. Ber. d. d. chem. Ges. XIV, p. 1259.
[2]) Liebermann. Liebig's Ann. 212, p. 14.
[3]) Römer. Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 1403.

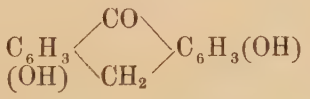
zarin mit Ammoniak und Zinkstaub zwischen diesem und dem Desoxyalizarin als Zwischenprodukt auftretenden unbeständigen Körper die Constitution

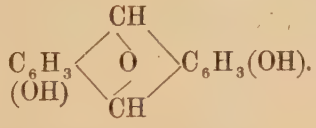


also eines hydrirten Tetraoxyanthracens zuschreibt: Eine Annahme, die in der That sehr wahrscheinlich ist.

Ausser diesen zahlreichen und interessanten Oxyverbindungen des Anthracens sind noch eine ganze Anzahl bekannt, die jedoch ihrer Constitution nach nicht als direkte Abkömmlinge des Anthracens, sondern als Zwischenglieder zwischen den Anthracen- und den Anthrachinonderivaten aufzufassen sind, von denen ich hier nur auf die Alkyloxanthranole Liebermann's[1]) und die Desoxyanthraflavinsäure Römer's[2]) hinweisen will, Körper also, denen mit Sicherheit nachstehende Structur zukommt:

Alkyloxanthranole 

Desoxyanthraflavinsäure 

oder 

Sind die Aufschlüsse, die uns die Arbeiten der letzten Jahre über die Anthracenderivate gebracht haben, immerhin beträchtliche, so sind doch noch viele Lücken in

---

[1]) Liebermann. Liebig's Ann. 212, p. 63.

[2]) Römer. Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 1044.

unserer Kenntniss derselben vorhanden, die eine Vermehrung des bekannten Materials dringend wünschenswerth machen. So besonders in der Klasse der Bioxyanthracene, von denen nur drei und ein Hydroderivat bekannt sind, während in der parallelen Klasse der Bioxyanthrachinone nur eins von den zehn möglichen Isomeren unbekannt ist. Durch direkte Reduktion der Oxyverbindungen des Anthrachinon's liess sich nach den vorliegenden Erfahrungen nicht erwarten, zu den gewünschten Oxyanthracenen zu gelangen, wenigstens nicht zu nur in den Benzolkernen hydroxylirten, die wegen des möglichen Vergleichs mit der correspondirenden Anthrachinonverbindung ein besonderes Interesse darbieten. Um so dankenswerther war es, dass Liebermann bei der Weiterführung seiner Reduktionsversuche an Anthrachinonderivaten durch Behandeln der beiden Anthrachinondisulfosäuren mit Zinkstaub und Ammoniak zwei neue Anthracendisulfosäuren auffand, die also die Darstellung zweier neuer Dioxyanthracene in Aussicht stellen.[1])

Professor Liebermann forderte mich auf, letztere Reaktion genauer zu untersuchen, eine Arbeit, deren Resultate in der nachfolgenden Abhandlung niedergelegt sind. In kurzer Fassung ist ein Theil derselben schon in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1882, XV p. 1807, veröffentlicht worden.

Den in Vorstehendem angedeuteten Umwandlungen wurde zunächst die α-Anthrachinondisulfosäure unterworfen. In den hierbei erhaltenen Anthracenderivaten nahmen also voraussichtlich die substituirenden Gruppen dieselben

---

[1]) Liebermann. Liebig's Ann. 212, p. 55 und Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 510.

Stellen ein, wie die Hydroxylgruppen in der Anthraflavinsäure. Als Ausgangsmaterial diente mir theils ein älteres in der Sammlung des Professor Liebermann befindliches technisches Präparat,[1]) das die Bezeichnung: „Salz für Flavopurpurin“ trug, theils eine aus der Fabrik der Gebr. Neuhaus in Elberfeld stammende Paste. Beide Produkte enthielten das Natronsalz der α-Anthrachinondisulfosäure. Während jedoch das ältere Präparat ziemlich rein war, enthielt die Paste ausser 64% Wasser noch erhebliche Mengen Natriumsulfat und anthrachinonmonosulfosaures Natrium, so dass sich der Gehalt an α-anthrachinondisulfosaurem Natrium nur auf 16% belief. Es erwies sich jedoch als unnöthig, das Ausgangsmaterial zu reinigen, da das nicht sehr leicht lösliche anthracendisulfosaure Natrium leicht durch Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden konnte.

Flavanthracendisulfosaures Natrium.[2])

Behufs Reduktion wurden 20 Theile α-anthrachinondisulfosaures Natrium mit 32 Theilen Zinkstaub und 120 Theilen käuflichem 10% Ammoniak in einem geräumigen Glaskolben etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Der Kühler soll ein etwaiges Ueberschäumen erschweren. Da in der Reaktion ein grosser Theil des Ammoniaks entweicht, so thut man gut noch

---

[1]) Es rührte aus der Badischen Anilin- und Sodafrik her.

[2]) Dieser Name soll zur Unterscheidung von den Isomeren dienen, ebenso wie die Bezeichnungen: Flavanthrolsulfosäure, Flavol, Isoflavanthracendisulfosäure und ist analog den von Liebermann Ber. XII, p. 182 vorgeschlagenen Bezeichnungen: Chrysazol und Rufol gebildet.

etwas Salmiakgeist zuzusetzen, wenn die Einwirkung schwächer zu werden beginnt. Beim Zusammenbringen der Reagentien tritt sofort tief dunkelrothe Färbung ein, die Masse erwärmt sich stark und geräth bei gelindem Erhitzen in lebhaftes Sieden, man muss daher zuerst mit dem Erhitzen sehr vorsichtig sein, da der Kolbeninhalt sehr zum Ueberschäumen geneigt ist. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass die tiefdunkelrothe Färbung einer rein gelben Platz gemacht hat. Bei Verarbeitung der Paste wurde ganz ebenso verfahren, nur wurde, um den verzögernden Einfluss des Pastenwassers aufzuheben beträchtlich mehr, etwa $^5/_4$ von der nach den obigen Verhältnissen berechneten Menge Ammoniak verwendet. Auch war bei Verarbeitung der Paste das Ende der Reaktion nicht so scharf zu beobachten, weil darin enthaltene schmierige Körper den Kolbeninhalt dunkel färbten.

Bemerkenswerth ist, dass die Ausbeute sehr beträchtlich mit der Menge des in Arbeit genommenen Materials steigt, so betrug die Ausbeute bei der Reduktion

von 10	Grm.	$C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2$	= 37%	$C_{14}H_8(SO_3Na)_2$
„ 50	„	„	= 52%	„
„ 150	„	„	= 76%	„

oder 82% der theoretischen Ausbeute, auch verläuft die Reaktion bei Anwendung grösserer Mengen merklich schneller, was offenbar dem günstigen Einfluss der Reaktionswärme zuzuschreiben ist.

Als Nebenprodukt setzte sich im Kühler und an der Kolbenwand eine geringe Menge einer weissen, in Nadeln krystallisirten Substanz ab, die ihrem Aeussern und ihrem Geruche nach Anthracenbihydrür $C_{14}H_{12}$ zu sein scheint. Auch die übrigen Eigenschaften derselben stimmen damit überein. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht jedoch in Alkohol; der Schmelzpunkt der nicht weiter gereinigten

Substanz lag bei 106° C.[1]) Da der Körper sich besonders reichlich bei Verarbeitung der unreineren Paste bildet, scheint er Nebenbestandtheilen des Rohmaterials und nicht einer weitgehenden Reduktion des sulfosauren Salzes seine Entstehung zu verdanken.

Das Rohprodukt wurde zunächst mit wenig Wasser gekocht, bis alles Ammoniak verjagt war und heiss vom Zinkstaube abfiltrirt. Beim Erkalten fällt das anthracenmonosulfosaure Natrium in Folge seiner Schwerlöslichkeit fast rein heraus. Beim weiteren Eindampfen scheidet sich das flavanthracendisulfosaure Natrium aus, das Natriumsulfat bleibt in der Mutterlauge. Da das aus dem isomeren β-anthrachinondisulfosauren Natrium sich ableitende isoflavanthracendisulfosaure Natrium noch leichter löslich ist, als das Natriumsulfat, so hat man bei einiger Vorsicht eine Verunreinigung durch dasselbe nicht zu befürchten. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren ist der Körper analysenrein.

Flavanthracendisulfosaures Natrium

$C_{14}H_8(SO_3Na)_2$.

0,5497 Grm. Substanz gaben 0,1968 Grm. Na_2SO_4.

Theorie.	Gefunden.
Na = 12,0%	11,6%

Die Substanz war bei 130° C. getrocknet. Das Salz bildet gelblich graue körnige Kryställchen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, und diese Lösung zeigt, namentlich in starker Verdünnung intensiv blauviolette Fluorescenz.

---

[1]) Reines Anthracenbihydrür schmilzt bei 108° C., nach Liebermann und Topf Ber. d. d. chem. Ges. IX, p. 1201.

Die wässrige Lösung giebt mit Bleinitrat einen gelblich weissen Niederschlag, mit Silbernitrat eine gelblich weisse, deutlich krystallinische Fällung. Thalliumsulfat liefert grosse, weisse, stark glänzende Blätter. Chlorbarium schlägt das weiter unten beschriebene Bariumsalz als weisses amorphes Pulver nieder. Mit Chlorcalcium entsteht zum Unterschiede vom α-anthrachinondisulfosauren Natrium und den zum Rufol und Chrysazol führenden Anthracendisulfosäuren keine Fällung.

Flavanthracendisulfosaures Barium

scheidet sich vollkommen rein aus beim Vermischen der wässrigen Lösungen äquivalenter Mengen des Natriumsalzes und von Chlorbarium.

Flavanthracendisulfosaures Barium

$$C_{14}H_8<\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}>Ba.$$

0,2636 Grm. Substanz gaben 0,1286 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0,0756 Grm. Ba.

Theorie.	Gefunden.
Ba = 28,9%	28,6%.

Die Substanz war bei 130° C. getrocknet.

Flavanthracendisulfosaures Barium bildet ein amorphes, weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver, das beim Trocknen gelb wird.

Verhalten der Flavanthracendisulfosäure in der Kalischmelze.

Nach der von Dusart, Kekulé und Wurtz[1]) herrührenden Methode kann man Sulfosäuren durch Ver-

[1]) Ann. d. Chem. Supplbd. VII, p. 376.

schmelzen ihrer Natriumsalze mit Aetzkali in die entsprechenden Hydroxylverbindungen überführen, ein Verfahren, das auch bei der vorliegenden Anthracendisulfosäure zum Ziele führt; ähnlich wie bei der α-Anthrachinondisulfosäure, aus der sie entstanden ist. Während jedoch die letztere nur bei mässigem Erhitzen und bei Anwendung verdünnten Kalis zu dem Dioxyanthrachinon, der Anthraflavinsäure führt, da bei energisch geleiteter Reaktion das Trioxyprodukt, das Flavopurpurin entsteht,[1]) muss man sich beim Verschmelzen der Anthracendisulfosäure fast wasserfreien Kalis und einer sehr hohen Temperatur bedienen, um überhaupt eine Einwirkung zu erhalten. Das Entstehen eines Trioxyanthracens, entsprechend also dem Flavopurpurin konnte selbst bei sehr lange andauerndem Schmelzen nicht beobachtet werden, es trat bei zu langem Schmelzen stets nur vollständige Verharzung und Verkohlung ein. Dagegen wurde ein Zwischenprodukt isolirt, eine Anthrolsulfosäure

$$C_{14}H_8 < \begin{matrix} OH \\ SO_3Na. \end{matrix}$$

Liebermann[2]) hatte schon früher ein Isomeres derselben beim Verschmelzen der zum Chrysazol führenden Disulfosäure beobachtet, es jedoch nicht näher untersucht. Da sich der von mir erhaltene Körper in Folge seiner Schwerlöslichkeit verhältnissmässig leicht reinigen liess, habe ich ihn isolirt, um diesen Repräsentanten einer noch nicht studirten Körperklasse kennen zu lernen.

---

[1]) Liebermann (Liebig's Ann. 212, p. 51) erklärt den oxydirenden Einfluss der Diketongruppe durch die Annahme einer Wasserzerlegung, in Folge deren Hydrokörper und freier Sauerstoff entstehen. Diese Hypothese macht auch das längstbekannte Auftreten von Hydrokörpern in der Alizarinschmelze verständlich

[2]) Liebermann. Ber. d. d. chem. Ges. XII, p. 185.

Flavanthrolsulfosaures Natrium[1])

$$C_{14}H_8 < \begin{matrix} OH \\ SO_3Na. \end{matrix}$$

Man kann in der Flavanthracendisulfosäure eine oder zwei Sulfogruppen durch OH ersetzen, wie schon erwähnt. Um zur Anthrolsulfosäure zu gelangen, verfährt man folgendermassen: Das getrocknete und fein gepulverte flavanthracendisulfosaure Natrium wird in die drei- bis vierfache Menge mit sehr wenig Wasser in einer Silberschale geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen, und fleissig umgerührt. Die Silberschale befindet sich hierbei zweckmässig in einem Sandbade. Die Schmelze wird alsbald dunkel rothbraun, schaumig und sehr zähflüssig. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass der Schaleninhalt plötzlich ziemlich leichtflüssig wird. Um jedoch ganz sicher zu gehen, thut man gut von Zeit zu Zeit Proben zu ziehen und die Fluorescenz der stark verdünnten alkalischen und sauren Lösungen zu vergleichen. Flavanthracendisulfosaures Natrium fluorescirt in saurer und in alkalischer Lösung stark blauviolett, flavanthrolsulfosaures Natrium in saurer schwach bläulich, in alkalischer intensiv gelb,[2]) das Dioxyanthracen in alkalischer intensiv grün, während es in verdünnten Säuren unlöslich ist. Man schmilzt also so lange bis die stark blauviolette Fluorescenz der sauren Lösung der Proben verschwunden ist und die alkalische Lösung stark grünlichgelb fluorescirt. Etwa entstandenes Dioxyanthracen giebt sich in der alkalischen Lösung sofort durch die grüne Fluorescenz zu erkennen; sollte die Schmelze dann noch nicht beendet sein, so muss sie bei einer niedrigeren Temperatur fortgeführt werden. Ist der Process vollendet, dann löscht

[1]) Wegen der Nomenclatur siehe p. 13 Anm. 2.

[2]) Herrührend von $C_{14}H_8(OK)$ (SO_3Na), also der Alkaliverbindung des sulfurirten Anthrols.

man die Schale aussen mit kaltem Wasser ab und zersetzt den Inhalt unter Abkühlen mit Salzsäure. Schweflige Säure entweicht und der gesuchte Körper scheidet sich in Gestalt graugrüner Flocken aus, die abfiltrirt und auf Porzellan getrocknet werden. Aus diesem Rohprodukt kann man nicht ohne Weiteres durch Umkrystallisiren reines flavanthrolsulfosaures Natrium erhalten, — so gelangt man nur zu unansehnlichen kaum filtrirbaren Produkten; man muss vielmehr zunächst das stets zugleich entstehende Dioxyanthracen und schmierige Produkte entfernen. Ich rieb daher das getrocknete Pulver mit starkem Alkohol an und extrahirte es so lange in der Kälte mit Alkohol, bis derselbe kaum gefärbt und nur wenig fluorescirend ablief. Es resultirt so ein hellgelbes Pulver, das nur noch durch Chlorkalium verunreinigt ist, von dem es leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt werden kann.

Flavanthrolsulfosaures Natrium bildet ein schön goldgelbes krystallinisches Pulver, das schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist. Zuweilen wurde es in Blättchen erhalten. Auch in heissem Alkohol ist es merklich löslich. Die neutrale wässrige Lösung fluorescirt gelb, ebenso, aber weit intensiver auf Zusatz von Alkali; in saurer Lösung ist die Fluorescenz bläulich. Dieselben Fluorescenzen zeigen auch die Lösungen der andern Salze dieser Säure.

Das Natronsalz verbindet sich mit Diazoxylol zu einem wasserlöslichen Azofarbstoff, ein Verhalten, das der Anwesenheit einer Sulfogruppe und eines Hydroxyls entspricht.

Chlorbarium fällt aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes das weiter unten beschriebene Bariumsalz in gelblichweissen Blättchen, ebenso entstehen weissgelbe Niederschläge mit Chlorcalcium und Salzen des Magnesiums und Bleis. Thalliumsulfat fällt weissgelbe Blätt-

chen, aus sehr verdünnter Lösung entstehen kleine Nadeln. Eisenchlorid giebt einen grüngrauen, Kupfersulfat einen grüngelben Niederschlag.

Diese Salze zersetzen sich sämmtlich beim anhaltenden Kochen mit Wasser, am beständigsten ist noch das Natriumsalz.

Zur Analyse wählte ich das durch seine Schönheit ausgezeichnete Bariumsalz.

Flavanthrolsulfosaures Barium

$$C_{14}H_8\begin{matrix}<OH\\SO_3-Ba-SO_3\end{matrix}>\begin{matrix}OH\\>\end{matrix}C_{14}H_8 + 2\,aq.$$

Wird besonders schön erhalten, wenn man äquivalente Mengen Natriumsalz und Chlorbarium in ziemlich viel Wasser löst, die Lösungen heiss vermischt und langsam erkalten lässt. Es entstehen so schöne, gelbe, glänzende Blättchen, die sich auf Porcellan zu einer stark metallglänzenden Haut zusammenlegen.

Flavanthrolsulfosaures Barium.

I. 0,2494 Grm. Substanz gaben 0,0803 Grm. $BaSO_4$ entprechend 0,0472 Grm. Ba.

II. 0,2313 Grm. Substanz gaben 0,0749 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0,0440 Grm. Ba.

Theorie für $(C_{14}H_8(OH)SO_3)_2Ba$	Theorie für $(C_{14}H_8(OH)SO_3)_2Ba + 2\,aq$
Ba = 20,05%	18,82%
Gefunden:	
I.	II.
18,93%	19,04%

Die Substanz war bei 130° C. getrocknet, da sie bei 140° C. in auffälliger Weise ihr Aussehen änderte. Es

schien sonderbar, dass dieser Körper nicht ohne Zersetzung getrocknet werden konnte, aber die Schwefelbestimmung bestätigte das oben erhaltene Resultat.

Schwefelbestimmung.

0,2968 Grm. Substanz gaben 0,1769 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0,0241 Grm. S.

$(C_{14}H_8(OH)SO_3)_2Ba$.	$(C_{14}H_8(OH)SO_3)_2Ba + 2aq$.	Gefunden
S = 9,37%	8,77%	8,12%

Die Schwefelbestimmung geschah nach der Methode von Carius;[1]) da sich hierbei schwefelsaurer Baryt schon im Rohr abscheidet, der nicht ohne Verlust gesammelt werden konnte, musste ich natürlich etwas zu wenig Schwefel finden, immerhin dürfte der hierdurch entstehende Fehler 0,5% nicht überschreiten.

Das flavanthrolsulfosaure Barium hat also das den sulfosauren Salzen dieser Gruppe[2]) eigenthümliche Bestreben Krystallwasser hartnäckig zurückzuhalten, ohne, in Folge der Anwesenheit der Hydroxylgruppen deren Beständigkeit bei höherer Temperatur zu besitzen.

Flavol[3]) (Bioxyanthracen).

Durch energischeres Verschmelzen mit Kali kann man beide Sulfurylgruppen im flavanthracendisulfosauren

---

[1]) Carius. Ber. d. d. chem. Ges. III, p. 697.

[2]) Dieses Bestreben haben nicht nur die Anthracenmonosulfosäure (Liebig's Ann. 212, p. 48), die zum Chrysazol (Ber. XI, p. 183) und Rufol (Ber. X, p. 1614) führenden Anthracendisulfosäuren und die Isoflavanthracendisulfosäure, sondern auch die α- und β-Anthrachinondisulfosäure (Auerbach. Das Anthracen etc. 2. Aufl. p. 96).

[3]) Siehe p. 13 Anm. 2.

Natrium durch Hydroxylgruppen ersetzen, und erhält so ein Bioxyanthracen, das ich, analog den Bezeichnungen Chrysazol, Rufol, — Flavol nennen will.

Beim Verschmelzen verfährt man fast ebenso, wie bei der Darstellung der Flavanthrolsulfosäure, nur wendet man die vier- bis fünffache Menge Kali an, auch erhitzt man die Silberschale besser nicht im Sandbade, sondern auf einem Drathnetze, da man so die Schmelze rascher beenden kann, was wegen des leichten Verharzens des Flavols von Wichtigkeit ist. Die Schmelze ist zunächst kleisterartig, zähflüssig, wird dann rothbraun und schliesslich dünnflüssig. In diesem Stadium ist der grösste Theil Anthracendisulfat in flavanthrolsulfosaures Natrium umgewandelt. Beim weiteren Verschmelzen wird die Masse wieder dickflüssig, die Farbe schlägt in ein tiefes Dunkelbraun um und das plötzliche Dünnflüssigwerden der Schmelze zeigt das Ende der Reaktion an. Bei einiger Uebung lassen die Ausbeuten wenig zu wünschen übrig. Man kühlt die Schale, zersetzt den Inhalt wie oben und erhält grüngraue Flocken, die beim Trocknen auf Porcellan bedeutend dunkler werden. Man kann das Rohprodukt auf verschiedene Weise reinigen. Hat man nur mit geringen Mengen zu thun, oder will man die stets, wenn auch nur in geringer Menge vorhandene Flavanthrolsulfosäure gewinnen, so extrahirt man, wie oben angegeben, mit kaltem Alkohol oder mit Aether und verjagt das Lösungsmittel durch Wegkochen möglichst schnell, da das Flavol in fester Form beständiger ist als gelöst. Hat man grössere Quantitäten zu verarbeiten, so kocht man besser das Rohprodukt so lange mit Wasser aus, bis es beim Veraschen keinen Rückstand mehr giebt. Das auf dem einen oder dem andern Wege gereinigte Rohflavol wird nun zunächst einige Male in starkem Alkohol gelöst und heiss mit ausgekochtem Wasser versetzt; beim Abkühlen scheidet sich das nun bedeutend reinere Flavol als

gelbes Pulver ab. Zuletzt kann man es durch Verdampfen der alkoholischen Lösung im Vacuum ganz rein als schön gelbes, krystallinisches Pulver erhalten. Die Analyse bestätigte es als Bioxyanthracen.

Flavol $C_{14}H_8(OH)_2$.

0,2227 Grm. Substanz gaben 0,6460 Grm. CO_2 entsprechend 0,1762 Grm. C, und
0,1043 Grm. H_2O entsprechend 0,0166 Grm. H.

	Theorie.		Gefunden.
C_{14}	= 168 =	80,00%	79,11%
H_{10}	= 10 =	4,76 „	5,20 „
O_2	= 32 =	15,24 „	—
	210.	100,00.	

Die Substanz war bei 110° C. getrocknet. Die leichte Zersetzlichkeit des Flavols erschwert das sichere Trocknen ungemein.

Die Verbrennung wurde wie auch bei den später zu beschreibenden Substanzen durchweg im Bajonettrohr unter Anwendung eines Platinschiffchens im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Das Flavol ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, das sich in Alkohol und Aether sehr leicht schon in der Kälte löst und in diesen Lösungen, wenn genügend verdünnt, stark blau fluorescirt. Auch Eisessig löst es beim Erwärmen leicht mit blauer Fluorescenz, ebenso Chloroform und Benzol. In Petroläther ist es unlöslich, man kann das Flavol daher aus der Benzollösung damit ausfällen. Ebenso kann man es durch Wasser, worin es nur sehr wenig löslich ist, aus der alkoholischen und essigsauren Lösung in weisslichen Flocken niederschlagen.

Alkalien, auch wässriges Ammoniak, ferner Kalk- und Barytwasser lösen es schon in der Kälte mit gelber

Farbe und ausserordentlich intensiver, grüner Fluorescenz, die beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft verschwindet. In Sodalösung ist es erst beim Erwärmen löslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht mit gelbbrauner Farbe und starker, grüner Fluorescenz; beim Stehen, schneller beim Erhitzen verschwindet die Fluorescenz, und die Lösung nimmt eine blaue, grüne und endlich schmutzig grünbraune Farbe an. Verdünnt man die gelbbraune Lösung mit Wasser, so erhält man eine klare rosafarbige Lösung, es bildet sich also beim Lösen in Schwefelsäure sofort eine Sulfosäure.

Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker eine gelbbraune Fällung.[1])

Die essigsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid einen dunklen Niederschlag, der sich in Alkali mit brauner Farbe löst.[2])

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 260 — 270° C., konnte jedoch wegen starker Schwärzung der Substanz nicht genau beobachtet werden.

Das Flavol gab mit Diazoxylol einen unlöslichen, mit Diazobenzolsulfosäure einen wasserlöslichen Azofarbstoff, eine Reaktion, die seinem Phenolcharakter entspricht.

Aehnlich wie Phenol gab es mit concentrirter Schwefelsäure und etwas salpetriger Säure eine violette Farbenerscheinung.

Es erübrigte noch die beiden Hydroxyle direkt nachzuweisen, was durch Darstellung des Aethyläthers und der Acetylverbindung geschah.

Diese Derivate gestatteten auch durch Oxydation zu Anthrachinonkörpern zu gelangen und durch Identificirung derselben mit dem schon bekannten Aethyläther und der

---

[1]) Chrysazol giebt einen orangerothen Niederschlag.

[2]) Aehnlich wie Rufol.

Acetverbindung der Anthraflavinsäure nachzuweisen, dass eine Umlagerung nicht eingetreten sei.

Flavoldiäthyläther

$C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$

wurde nach der von Liebermann und Hagen[1]) aufgefundenen Methode der Aetherdarstellung erhalten. Diese merkwürdige Bildungsweise ist für die Gruppe der Anthrole charakteristisch, wozu das Folgende einen Beitrag liefert: Die concentrirte alkoholische Flavollösung wird mit dem halben Volumen concentrirter Salzsäure etwa drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Aether mit der hinreichenden Menge Wasser ausgefällt und mit verdünntem Alkali ausgekocht, um unverändertes Flavol und harzige Nebenprodukte zu entfernen. Wie die Analyse zeigt, entsteht der neutrale Aether.

Flavoldiäthyläther

$C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$.

0,2018 Grm. Substanz gaben 0,6064 Grm. CO_2 entsprechend 0,1654 Grm. C. und
0,1278 Grm. H_2O entsprechend 0,0142 Grm. H.

	Theorie.	Gefunden.
C_{18}	= 216 = 81,20%	81,95%
H_{18}	= 18 = 6,77 „	7,03 „
O_2	= 32 = 12,03 „	—
	266. 100,00.	

[1]) Liebermann und Hagen. Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 1804.

Der Flavoldiäthyläther bildet hübsche weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 229° C. Er ist in Alkohol schwer löslich, ebenso in kaltem Eisessig, leicht in kochendem mit sehr intensiver, kornblumenblauer Fluorescenz. In Wasser ist er unlöslich. Kochendes Alkali verseift ihn nur langsam.

Chromsäure oxydirt ihn[1]) zu Anthraflavinsäurediäthyläther, und zwar entsteht derselbe sofort ganz rein, da das Rohprodukt beim Ausfällen mit Wasser aus der essigsauren Lösung sofort mit dem richtigen Schmelzpunkte 231° C.[2]) ausfiel.

Der Anthraflavinsäurediäthyläther löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. Die Lösung zeigt sehr deutlich einen Absorptionsstreifen bei F etwas nach E hin, also zwischen Grün und Blau, wie Schunk und Römer angeben.[3]) Auch die grosse Beständigkeit des Körpers gegen concentrirte Schwefelsäure, auf die Liebermann und Hagen[4]) zuerst hingewiesen haben, fand ich bei dem von mir dargestellten Anthraflavinsäurediäthyläther bestätigt. Erst als die Schwefelsäurelösung fast bis zum Kochen erhitzt war, trat Verseifung ein.

Diacetylflavol

$C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$.

Flavol wird mit der dreifachen Menge entwässertem Natriumacetat und soviel Essigsäureanhydrid, dass das Ganze einen dünnflüssigen Schlamm bildet, in einem Glaskölbchen eine Viertelstunde in gelindem Sieden erhalten,

[1]) Die Chromsäure wurde zu der heissen essigsauren Lösung zugetropft.

[2]) Schunk und Römer geben 232° C. an.

[3]) Schunk und Römer. Ber. d. d. chem. Ges. XI, p. 970.

[4]) Liebermann und Hagen. Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 1799.

dann das überschüssige Essigsäureanhydrid weggekocht und die Masse erstarren gelassen, wobei man dieselbe möglichst über die Kolbenwand zu vertheilen sucht. Das Produkt wird, nachdem es vollkommen erkaltet ist, mit Wasser übergossen und längere Zeit sich selbst überlassen. Es entsteht ein bräunlich weisses Pulver, das aus Eisessig umkrystallisirt wird.

Diacetylflavol $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$.

0,2362 Grm. Substanz gaben 0,6348 Grm. CO_2 entsprechend 0,1731 Grm. C, und

0,1093 Grm. H_2O entsprechend 0,0121 Grm. H.

Theorie.		Gefunden.
C_{18} = 216	= 73,47%	73,29%
H_{14} = 14	= 4,76 „	5,14 „
O_4 = 64	= 21,77 „	—
294.	100,00.	

Das Diacetylflavol bildet weisse starkglänzende Blättchen und ist sowohl in Eisessig, wie auch in Alkohol leicht mit blauer Fluorescenz löslich.

Von wässrigem Alkali wird es erst beim Kochen verseift.

Der Schmelzpunkt liegt bei 254—255° C. Chromsäure oxydirt es zu:

Diacetanthraflavinsäure

$C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$.

Die heisse essigsaure Lösung wurde so lange mit concentrirter wässriger Chromsäure versetzt bis das Reaktionsgemisch in Folge der Anwesenheit von freier Chromsäure einen rothbraunen Ton annahm und dann das Produkt mit Wasser ausgefällt.

Es resultirte ein sehr hellgelbes krystallinisches Pulver, das den Schmelzpunkt 220° C. besass und beim Kochen mit Alkali zu Anthraflavinsäure verseift wurde. Perkin, der den Diacetäther aus der Anthraflavinsäure durch acetyliren erhalten hatte, giebt einen etwas höheren Schmelzpunkt an, nämlich 228 — 229° C., im Uebrigen stimmte es in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Perkin'schen Körper überein. Die Schmelzpunktdifferenz ist nicht auffällig, da ich den Aether nicht umkrystallisirt hatte, um keine Substanz zu verlieren.

Aus demselben Grunde wurde keine vollständige Analyse gemacht, sondern nur eine:

Molekulargewichtsbestimmung.

0,3556 Grm. Substanz wurden durch längeres Kochen mit überschüssiger Kalilauge zersetzt, die Anthraflavinsäure mit Salzsäure abgeschieden und auf einem gewogenen Filter gesammelt. Ich erhielt = 0,2617 Grm.

Theorie:

$C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$ (Mol.-Gew. = 324) giebt $C_{14}H_6O_2(OH)_2$
(Mol.-Gew. = 240) = 74,07%
Versuch = 73,60 „

Die so erhaltene

Anthraflavinsäure

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$

zeigte alle Eigenschaften der gewöhnlichen. Sie krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln und sublimirte in derselben Form.

Bei 330° C. war sie noch nicht geschmolzen. In Alkalien löste sie sich mit rothgelber Farbe. Das Natronsalz war ziemlich schwerlöslich. Barytwasser löste sie beim Uebergiessen auf, dann aber fiel sie sofort als rother

Barytlack vollständig aus. Auch in Kalkwasser war sie fast unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löste sie mit gelber, wenn gesättigt mit rothgelber Farbe. Die verdünnte Lösung zeigte einen verwaschenen Absorptionsstreifen bei F.

In Wasser und in Benzol war sie unlöslich.

Mit Kali geschmolzen gab sie eine violette Anthrapurpurinschmelze.

Anthraflavinsäure $C_{14}H_6O_2(OH)_2$.

0,2006 Grm. Substanz gaben 0,5134 Grm. CO_2 entsprechend 0,1400 Grm. C, und

0,0610 Grm. H_2O entsprecchend 0,0068 Grm. H.

	Theorie.		Gefunden.
C_{14}	= 168 =	70,00%	69,80%
H_8	= 8 =	3,33 „	3,37 „
O_4	= 64 =	26,67 „	—
	240.	100,00.	

Nachdem ich von der α-Anthrachinondisulfosäure ausgehend das entsprechende Bioxyanthracen dargestellt hatte, versuchte ich auf demselben Wege aus der β-Anthrachinondisulfosäure das isomere Isoflavol zu erhalten, was mir jedoch nicht gelang; das isoflavanthracendisulfosaure Natrium nämlich verhält sich in der Kalischmelze ganz anders als erwartet wurde, wie in Nachfolgendem gezeigt werden soll.

Als Ausgangsmaterial diente mir theils ein älteres, im Besitz des Herrn Professor Liebermann befindliches technisches Produkt, aus der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen stammend, theils sehr reines β-anthrachinondisulfosaures Natrium und weniger reine

freie Anthrachinondisulfosäure, welche Herr Dr. Auerbach in Elberfeld seiner Zeit dem Herrn Professor Liebermann zur Verfügung gestellt hatte.

Um mich mit den Eigenschaften der weniger bekannten β-Anthrachinondisulfosäure vertraut zu machen, untersuchte ich das Bariumsalz, bei dem ich die Angaben Auerbach's[1]) im Wesentlichen bestätigen kann.

β-Anthrachinondisulfosaures Barium

$$C_{14}H_6O_2(SO_3)_2>Ba + 2\ aq.$$

Die Lösung des Natronsalzes, das leicht aus Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirt, lässt auf Zusatz von Chlorbarium allmälig weisse Nädelchen fallen, die jedoch, einmal ausgefallen ziemlich schwerlöslich sind. Dieses eigenthümliche Verhalten gestattet mit Leichtigkeit etwa vorhandenes Natriumsulfat nachzuweisen und zu entfernen. Uebrigens kann man auch das β-anthrachinondisulfosaure Barium aus einem Gemisch mit Bariumsulfat durch verdünnte Salzsäure extrahiren, in der es leicht löslich ist.

β-Anthrachinondisulfosaures Barium

$$C_{14}H_6O_2(SO_3)_2Ba + 2\ aq.$$

0,5080 Grm. Substanz verloren beim Trocknen = 0,0301 Grm. H_2O.

Theorie für $C_{14}H_6O_8SBa + 2\,aq.$	Theorie für $C_{14}H_6O_8SBa + 1\frac{1}{2}\,aq.$	Versuch
$H_2O = 6{,}67\%$	$5{,}09\%$	$5{,}92\%$

Der gefundene Wassergehalt entspricht nicht genau der von Auerbach aufgestellten Formel, möglichenfalls

[1]) Auerbach. Das Anthracen etc. 2. Aufl. 1880, p. 97.

ist 1 Molekül Wasser so locker gebunden, dass es theilweise schon im Exsiccator weggeht, während das zweite Molekül sehr fest sitzt.[1])

0,4673 Grm. Substanz gaben 0,2153 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0,1266 Grm. Ba.

Theorie.	Versuch.
Ba = 27,23%	27,09%

Die Substanz war bei 170° C. getrocknet.

Das β-anthrachinondisulfosaure Barium bildet fast weisse, silberglänzende Nädelchen. Es ist in Wasser schwerlöslich, leicht jedoch in verdünnter Salzsäure.

Isoflavanthracendisulfosaures Natrium[2])

$$C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + x\ aq.$$

Die Reduktion des β-anthrachinondisulfosauren Natriums geht unter denselben Erscheinungen und bei Anwendung derselben Verhältnisse vor sich, wie die des α-anthrachinondisulfosauren, nur ist es schwieriger das Ende der Reaktion zu erkennen, da das isoflavanthracendisulfosaure Natrium sich mit bräunlich rother Farbe in Wasser löst, und der Unterschied von Tiefroth zu Bräunlichroth nicht so prägnant ist, wie zwischen Roth und Gelb. Man kann sich jedoch leicht davon überzeugen, ob noch Anthrachinonsalz vorhanden ist, indem man eine

---

[1]) Ich glaubte mich bei der obigen Bestimmung beruhigen zu dürfen, da H. Dr. Römer, wie er mir privatim mittheilte, gelegentlich einer nicht veröffentlichten Untersuchung dieses Salzes ebenfalls vielfach Zahlen gefunden hat, die nicht entscheiden liessen, ob es 2 oder 1½ aq. enthält. Auerbach giebt keine analytischen Belege.

[2]) Siehe p. 13, Anm. 2.

Probe zieht, abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne bringt und von Neuem mit Zinkstaub und starkem Ammoniak übergiesst. Ist nur eine Spur von dem Ausgangsmaterial vorhanden, so entsteht vorübergehend die tief dunkelrothe Färbung, die dem offenbar anthranolartigen Zwischenprodukte eigen ist.

Es ist gleichgültig, ob man zur Reduktion das Natriumsalz oder die freie Säure, oder vielmehr das Ammoniaksalz, das ja sofort entsteht, verwendet.

Bei der Reduktion der reinen Auerbach'schen Präparate bildeten sich nur Spuren von Anthracenbihydrür, mehr bei der Verarbeitung des technischen Produkts, was die oben ausgesprochene Vermuthung, dasselbe verdanke seine Entstehung Verunreinigungen, zu bestätigen scheint.

Das Reaktionsprodukt wurde zur Verjagung des Ammoniaks in einer Porcellanschale gekocht, vom Zinkstaub abfiltrirt und stark eingeengt. Die ersten Anschüsse enthalten alle Verunreinigen wie anthracenmonosulfosaures Natrium, flavanthracendisulfosaures Natrium,[1]) Natriumsulfat etc. Da das isoflavanthracendisulfosaure Natrium ungemein leicht in Wasser löslich ist, kann man es ziemlich leicht rein darstellen. Zuweilen enthält es etwas Zink als Zinksalz, man kann es davon durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennen. Häufig erhält man es jedoch auch zinkfrei.

Das isoflavanthracendisulfosaure Natrium krystallisirt aus Alkohol, oder bei sehr langsamem Eindunsten aus Wasser in kleinen verfilzten ziegelrothen Nadeln, die beim Trocknen im Exsiccator lederbraun werden, ebenso wie das Bariumsalz.

In Alkohol, mehr noch in Wasser ist es sehr leicht löslich mit röthlicher Farbe und blauvioletter Fluorescenz,

---

[1]) Die von mir verarbeiteten Präparate enthielten hiervon keine nachweisbare Mengen.

die, obwohl auch sehr intensiv, doch nicht so stark zu sein scheint, wie die des flavanthracendisulfosauren Natriums.

Da die Salze der Isoflavanthracendisulfosäure, soweit sie geprüft worden sind, insgesammt sehr leicht löslich sind, so giebt die Lösung des Natronsalzes auch keine charakteristischen Fällungen. Analysirt wurde das Bariumsalz.

Isoflavanthracendisulfosaures Barium

$$C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 5\,aq.$$

Die Lösung des Natronsalzes wurde mit der äquivalenten Menge Chlorbarium versetzt und stark eingedampft; das ebenfalls sehr leichtlösliche Bariumsalz scheidet sich dann in bräunlichrothen Nädelchen aus. Nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren aus Wasser war es analysenrein.

Isoflavanthracendisulfosaures Barium

$$C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 5\,aq.$$

0,3227 Grm. lufttrockene Substanz verloren im Exsiccator 0,0419 Grm. $H_2O = 12{,}97\%$.

Für einen Verlust von 4 aq., also für eine Umwandlung von $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 5\,aq.$ in $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 1\,aq.$ berechnen sich 12,79%.

Theorie.	Gefunden.
12,79%.	12,97%.

I. 0,7046 Grm. exsiccatortrockene Substanz verloren im Luftbade bei 180° C. = 0,0267 Grm. H_2O.

II. 0,2808 Grm. exsiccatortrockene Substanz verloren im Luftbade bei 180° C. = 0,0114 Grm. H_2O.

Für einen Verlust von 1 aq. berechnen sich = 3,79%.

Theorie.	Gefunden.	
3,79%.	I. 3,66%.	II. 4,05%.

I. 0,4373 Grm. Substanz gaben 0,2123 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0,1248 Grm. Ba.

II. 0,2641 Grm. Substanz gaben 0,1287 Grm. $BaSO_4$ entsprechend 0,0757 Grm. Ba.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_8(SO_3)_2Ba$	I.	II.
Ba = 28,97%.	28,54%.	28,65%.

Das Bariumsalz bildet mit 5 aq. sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche ziegelrothe Nädelchen, die über Schwefelsäure 4 aq. verlieren und dabei bräunlichgelb werden. Das letzte Molekül jedoch entweicht erst bei sehr langem Trocknen bei 180—200° C.[1]) Wasserfrei ist dieser Körper sehr hygroskopisch.

Die wässrige Lösung ist je nach der Concentration gelb bis gelbroth, das Absorptionsspectrum zeigt nur eine gleichförmige Auslöschung von Violett und Blau, die sich bis E erstrecken kann. Die Lösung fluorescirt intensiv violett.

Von den andern Salzen dieser Säure wurde nur das Thalliumsalz in fester Form dargestellt, es bildet lange, bräunliche Nadeln, die sehr leicht löslich sind.

Aus dem Bariumsalz wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Isoflavanthracendisulfosäure erhalten, die beim Eindunsten in langen, rothbraunen, seidenglänzenden Nadeln, oder eisblumenartigen Gebilden anschiesst. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich. Die Lösung ist gelbroth, fluorescirt blauviolett und röthet Lackmus.

[1]) Das Salz hat hierin grosse Aehnlichkeit mit den Salzen der β-Anthrachinondisulfosäure. Vergleiche Auerbach: Das Anthracen etc. 2. Auflage p. 96.

Von der Flavanthracendisulfosäure unterscheidet sich die Isoflavanthracendisulfosäure durch die weit grössere Löslichkeit ihrer Salze und im Allgemeinen durch das grössere Krystallisationsvermögen derselben, ein Verhältniss also, das ganz ähnlich ist dem zwischen der α- und β-Anthrachinondisulfosäure.

So ähnlich aber auch die Isoflavanthracendisulfosäure der Flavanthracendisulfosäure im Uebrigen sein mag, bei einer Reaktion verhält sie sich ganz verschieden von derselben und das ist ihr:

Verhalten in der Kalischmelze.

Während das flavanthracendisulfosaure Natrium bei dieser Reaktion ganz glatt anthrolsulfosaures Natrium und Flavol liefert, erfährt das Natriumsalz der Isoflavanthracendisulfosäure eine weitergehende Zersetzung, als deren hauptsächliches Produkt gewöhnliches Anthrol auftritt.

Der unregelmässige Verlauf der Schmelze giebt sich auch äusserlich darin kund, dass die Masse ungemein schäumt, so dass man sehr geräumige Silberschalen anwenden muss, um ein Uebersteigen zu vermeiden.

Zuerst entsteht auch hier ein Zwischenprodukt, vielleicht eine Anthrolsulfosäure, vielleicht aber auch nur Anthracenmonosulfosäure. Es konnte dies nicht mit Sicherheit entschieden werden, da ich nicht soviel Substanz rein erhalten konnte, um eine sichere Analyse anzustellen, wozu beträchtliche Mengen genommen werden müssen, da es sich um einen Unterschied von nur 0,5% Na handelt. Aus Wasser fiel es ganz in der Form des anthracenmonosulfosauren Natriums, und zeigte auch dieselbe Schwerlöslichkeit, aus Alkohol aber kam es in kleinen Nadeln und war auch weit leichter löslich als letzteres. Die Lösungen fluorescirten blauviolett, Alkali schwächte diese nur, indem das Salz, darin bedeutend schwerer löslich,

sich zum Theil ausschied. Mit Diazokörpern entstand kein Azofarbstoff.

Das Hauptprodukt der Schmelze ist, wie oben erwähnt, das schon bekannte

Anthrol

$C_{14}H_9(OH)_3$,

das jedoch auch stets nur in geringer Menge entsteht und dabei so eng verbunden mit schmierigen Verunreinigungen erhalten wurde, dass es trotz 8maligen Umkrystallisirens aus Alkohol noch nicht ganz rein war, wie die Analyse beweist.

Anthrol.

$C_{14}H_{10}O$.

0,1290 Grm. Substanz gaben 0,4030 Grm. CO_2 entsprechend 0,1099 Grm. C, und

0,0573 Grm. H_2O entsprechend 0,0064 Grm. H.

	Theorie.		Gefunden.
C_{14}	= 168 =	86,60%	85,20%
H_{10}	= 10 =	5,15 „	4,96 „
O	= 16 =	8,25 „	—
	194.	100,00.	

Dagegen stimmte das Produkt in seinen Eigenschaften mit dem Anthrol überein, es zeigte das gleiche Verhalten gegen Lösungsmittel, Alkalien und concentrirte Schwefelsäure. So gut wie bewiesen wird jedoch die Identität mit Anthrol durch die Ueberführung in Monoxyanthrachinon mit Hülfe der Acetylverbindung.

Acetylanthrol

$C_{14}H_9O(C_2H_3O)$

wurde mittelst Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium dargestellt. Es gelang mir ebenfalls nicht diesen Körper ganz rein zu erhalten. Ich erhielt ihn nach vielfachem Umkrystallisiren aus Eisessig in silbergrauen Blättchen, die aus Benzol mit Petroläther ausgefällt fast weiss waren. Der Schmelzpunkt lag bei 183—184° C.[1]) Auch die Analysen ergaben wenig erfreuliche Resultate, so z. B.

Acetylanthrol $C_{16}H_{12}O_2$.

0,1534 Grm. Substanz gaben 0,9557 Grm. CO_2 entsprechend 0,2607 Grm. C,

0,1534 Grm. H_2O entsprechend 0,0170 Grm. H.

	Theorie.	Gefunden.
C_{16}	= 192 = 81,36%	80,20%
H_{12}	= 12 = 5,08 „	5,24 „
O_2	= 32 = 13,56 „	—
	236. 100,00.	

Acetylanthrol giebt bei der Oxydation ganz glatt:

Acetylmonoxyanthrachinon

$C_{14}H_7O_2(C_2H_3O_2)$.

Das Acetylanthrol wurde in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt, genau so wie es weiter oben bei der Oxydation des Diacetflavol's angegeben wurde. Nach vollendeter Reaktion fällte Wasser gelbliche Flocken vom Schmelzpunkte 155° C. Liebermann giebt für die reine Verbindung den Schmelzpunkt 159° C. an. Da

[1]) Reines Acetylanthrol schmilzt bei 198° C.

dieser Körper jedoch keine besonders charakteristische Merkmale besitzt, wurde er sofort verseift und das erhaltene Phenol mit dem Monoxyanthrachinon identificirt.

Monoxyanthrachinon

$C_{14}H_7O_2(OH)\beta$.

Aus der vorigen Verbindung durch kurzes Kochen mit Kalilauge dargestellt.

0,1595 Grm. Substanz gaben 0,4375 Grm. CO_2 entsprechend 0,1193 Grm. C, und

0,0565 Grm. H_2O entsprechend 0,0063 Grm. H.

	Theorie.		Gefunden.
C_{14}	= 168 =	75,00%	74,80%
H_8	= 8 =	3,57 „	3,94 „
O_3	= 48 =	21,43 „	—
	224.	100,00.	

Das wie oben angegeben erhaltene Monoxyanthrachinon krystallisirte aus Alkohol in gelben Nadeln und sublimirte leicht in schönen gelben Blättchen.

Der Schmelzpunkt lag bei 302° C.

In Alkalien war es leicht löslich mit gelbrother Farbe, ebenso in Kalk- und Barytwasser.

In Alkohol war es leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löste es mit gelbrother Farbe.

Beim Schmelzen mit Kali entstand eine violette Alizarinschmelze.

Das Hauptprodukt der Kalischmelze des isoflavanthracendisulfosauren Natriums ist also Anthrol; daneben verläuft noch eine zweite Reaktion, als deren Endprodukt

Isoanthraflavinsäure erhalten wurde, wobei also keine Reduktion, sondern eine Oxydation eingetreten war.

Beim Umkrystallisiren des Anthrols bemerkte ich nämlich, dass die Mutterlaugen sich theilweise auf Zusatz von Alkali tiefroth färbten, eine Farbe, die beim Stehen an der Luft nicht intensiver wurde; ich glaube daher annehmen zu müssen, dass der färbende Körper schon in der Schmelze entstanden sei und nicht etwa sich erst nachher durch Oxydation an der Luft gebildet habe.[1])

Die rothen Laugen wurden angesäuert, der Alkohol weggekocht und die erhaltenen braunen Flocken zwischen Uhrgläsern sublimirt. Ich erhielt so geringe Mengen von kleinen röthlichgelben Nadeln, die leider für eine Analyse nicht ausreichten.

Der Schmelzpunkt lag oberhalb von 300° C.

Der Körper war leichtlöslich in Alkalien, Baryt- und Kalkwasser mit tiefrother Farbe.

In concentrirter Schwefelsäure löste er sich mit intensiv purpurrother Farbe.

Diese Eigenschaften sind für die Isoanthraflavinsäure so charakteristisch, dass an ihre Identität kaum gezweifelt werden kann.

---

[1]) Römer und Schwarzer (Ber. d. d. chem. Ges. XV, p. 1043) haben gefunden, dass sich die Desoxyisoanthraflavinsäure in alkalischer Lösung an der Luft zu Isoanthraflavinsäure oxydirt. Dieser Körper scheint also nicht erst gebildet zu werden, sondern direkt Isoanthraflavinsäure.

Vergleich zwischen Rufol, Chrysazol und Flavol.

Während sich die Dioxyanthrachinone, denen diese Oxyanthracene correspondiren, durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Lacke, ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Lösungsmittel u. s. w. beträchtlich unterscheiden, sind die Anthracenverbindungen einander zum Verwechseln ähnlich. Sie zeigen genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel; ihr äusserer Habitus ist genau derselbe; die Unterschiede concentrirter Schwefelsäure gegenüber sind geringfügig, auch die Löslichkeit der Lacke ist nicht verschieden.

Die so ausserordentlich intensive grüne Fluorescenz der alkalischen Lösung des Flavol's scheint der einzige einigermassen auffällige Unterschied zu sein, der es von den beiden andern Bioxyanthracenen scheidet.

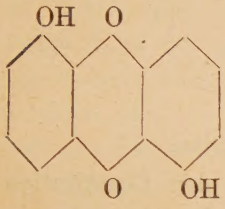
Eine sichere Unterscheidung der drei Bioxyanthracene kann nach meinen Erfahrungen nur durch Ueberführung in die Acetylverbindungen, deren Schmelzpunkt charakteristisch ist, Oxydation und Ueberführung in die Bioxyanthrachinone durchgeführt werden.

Es schmelzen:

Diacetylflavol bei 254—255° C.
Diacetylchrysazol bei 184° C.
Diacetylrufol bei 197—199° C.

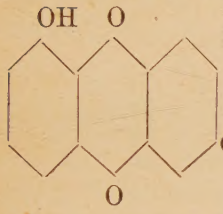
Die ungemeine Aehnlichkeit der Bioxyanthracene zeigt, dass die Bioxyanthrachinone ihre chemische Individualität einzig und allein der relativen Stellung der Hydroxyle zu der $\diagdown\!\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!\diagup$ Gruppe verdanken. Ein Blick auf die Constitutionsformeln, soweit wir bis jetzt berechtigt sind diesen Körpern Structurformeln beizulegen, macht das sofort deutlich.

Dem Anthrarufin kommt wahrscheinlich nachfolgende Formel zu:

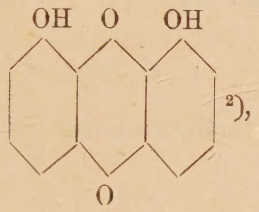


Anthrarufin[1]),

Den Chrysazin eine von den beiden folgenden:

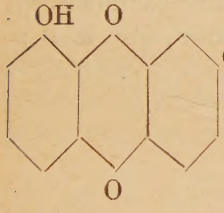


oder:

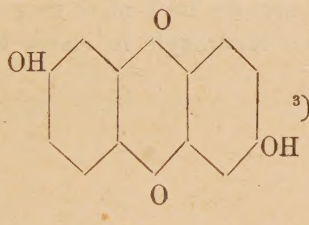


[2]),

und der Anthraflavinsäure eine der folgenden:



oder:

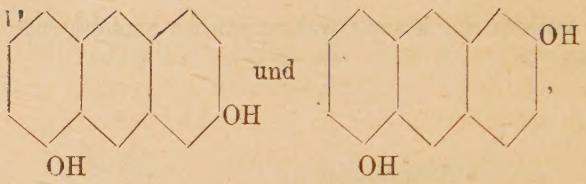


[3]).

So lange die Mittelgruppe vor den Seitengruppen durch die zwei Sauerstoffatome ausgezeichnet ist, ist die Differenz in der Constitution eine beträchtliche, ist dies aber nicht der Fall, liegt das gleichförmige Anthracenmolekül zu Grunde, dann verschwinden diese Unterschiede, so lange die beiden Hydroxyle je eins in den beiden Kernen placirt sind. Körper wie:

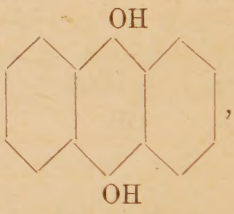
---

[1]) Liebermann. Ber. d. d. chem. Ges. XII, p. 1293.
[2]) Liebermann und Boek. Ber. d. d. chem. Ges. XI, p. 1617.
[3]) Dehnst. Dissertation. Göttingen 1880.

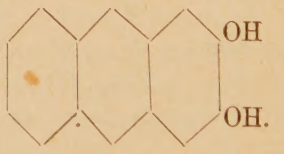


werden sich nicht wesentlich unterscheiden.

Ein wesentlicher Unterschied in der Constitution findet natürlich statt zwischen den oben betrachteten Körpern und dem

Arthrahydrochinon 

oder einem der noch nicht dargestellten Bioxyanthracenen, die zwei Hydroxyle in einem Kerne haben, also z. B.:



Die in vorstehender Arbeit aufgefundenen Thatsachen lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Von der α-Anthrachinondisulfosäure

$$C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$$

kann man durch eine Anthracendisulfosäure $C_{14}H_8(SO_3H)_2$ und Anthrolsulfosäure $C_{14}H_8(OH)SO_3H$ hindurch zu einem Bioxyanthracen, dem Flavol $C_{14}H_8(OH)_2$ gelangen.

II. Die (OH)Gruppen nehmen im Flavol dieselbe Stellung ein, wie in der Anthraflavinsäure $C_{14}H_6O_2(OH)_2$, da man durch Acetyliren, Oxydiren und Verseifen die letztere aus der ersteren erhält. — Da die Anthraflavinsäure durch Verschmelzen der α-Anthrachinondisulfosäure erhalten wird, so ist eine Umlagerung bei den in I. erwähnten Processen sehr unwahrscheinlich.

III. Die Bioxyanthracene Rufol, Chrysazol und Flavol unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich von einander. Die Differenzen in den Eigenschaften der entsprechenden Bioxyanthrachinone rühren also von der relativen Stellung der OH-Gruppen zu der $<\overset{CO}{CO}>$ Gruppe her.

IV. Aus der Isoflavanthracendisulfosäure lässt sich durch Verschmelzen mit Kali nicht das Isoflavol, das der Isoanthraflavinsäure entsprechende Bioxyanthracen darstellen. —

Es ist hiermit ein wesentlicher Unterschied in dem chemischen Verhalten zweier analoger Derivate der einander so ähnlichen Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure aufgefunden.

Vorstehende Arbeit wurde im S.-S. 1882 und W.-S. 1882/83 im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin durchgeführt und ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Liebermann an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die mir durch seinen Rath vielfach zu Theil gewordene Unterstützung zu sagen.